

Hair dye agent with developer-coupler system reacting with peroxide - comprises triamino-hydroxy-pyrimidine compound(s), and two amino-methyl-phenol isomers

Patent Assignee: GOLDWELL GMBH; KAO CORP

Inventors: GOLINSKI F; HIERMER C; LORENZ H

Patent Family							
Patent Number	Kind	Date	Application Number	Kind	Date	Week	Type
DE 19539264	A1	19970424	DE 1039264	A	19951021	199722	B
EP 770375	A1	19970502	EP 96114682	A	19960913	199722	
JP 9110659	A	19970428	JP 96277977	A	19961021	199727	
EP 770375	B1	19971119	EP 96114682	A	19960913	199751	
DE 59600049	G	19980102	DE 500049	A	19960913	199806	
			EP 96114682	A	19960913		
DE 19539264	C2	19980409	DE 1039264	A	19951021	199818	

Priority Applications (Number Kind Date): DE 1039264 A (.19951021)

Cited Patents: DE 4400757; EP 467026 ; EP 657159

Patent Details					
Patent	Kind	Language	Page	Main IPC	Filing Notes
DE 19539264	A1		3	A61K-007/13	
EP 770375	A1	G	5		
Designated States (Regional): AT BE CH DE FR GB LI NL					
JP 9110659	A		5	A61K-007/13	
EP 770375	B1	G	5	A61K-007/13	
Designated States (Regional): AT BE CH DE FR GB LI NL					
DE 59600049	G			A61K-007/13	Based on patent EP 770375
DE 19539264	C2		3	A61K-007/13	

**Abstract:**

DE 19539264 A

Hair dye agent based on a developer-coupler system which reacts with peroxide comprises a combination of: (a) at least one triaminohydroxypyrimidine (or a water-soluble salt of this); (b) 5-amino-2-methylphenol; and (c) 4-amino-3-methylphenol.

Preferably, the composition also contains an additional coupler substance selected from resorcinol, 2-methylresorcinol, 4-chlororesorcinol, 3-aminophenol, alpha -naphthol, 2-amino-4-( beta -hydroxyethylamino)anisole and/or water-soluble salts of these.

USE - The agent imparts a brilliant and long-lasting red-violet colour.

Dwg.0/0

EP 770375 B

Hair dyeing composition containing a developing/coupling system reacting with peroxides, comprising a) at least one triaminohydroxypyrimidine or the water-soluble salts thereof; b) 5-amino-2-methyl phenol; and c) 4-amino-3-methyl phenol.

Dwg.0/0

Derwent World Patents Index

© 2004 Derwent Information Ltd. All rights reserved.

Dialog® File Number 351 Accession Number 11259394

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

**EP 0 770 375 B1**

(12)

**EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT**

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des  
Hinweises auf die Patenterteilung:  
19.11.1997 Patentblatt 1997/47

(51) Int. Cl.<sup>6</sup>: **A61K 7/13**

(21) Anmeldenummer: 96114682.6

(22) Anmeldetag: 13.09.1996

**(54) Haarfärbemittel**

Hair dyeing composition

Composition pour la teinture des cheveux

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
**AT BE CH DE FR GB LI NL**

(30) Priorität: 21.10.1995 DE 19539264

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
02.05.1997 Patentblatt 1997/18

(73) Patentinhaber: **GOLDWELL GmbH**  
**D-64297 Darmstadt (DE)**

(72) Erfinder:

- **Lorenz, Heribert**  
**64401 Gross-Bieberau (DE)**
- **Golinski, Frank, Dr.**  
**64297 Darmstadt (DE)**
- **Hiermer, Christine**  
**64285 Darmstadt (DE)**

(56) Entgegenhaltungen:

**EP-A- 0 467 026**  
**DE-A- 4 400 757**

**EP-A- 0 657 159**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

**EP 0 770 375 B1**

## Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Haarfärbemittel auf Basis eines mit Peroxid reagierenden Entwickler-Kuppler-Systems, daß einen ausdrucksvollen, brillanten und dauerhaften rotvioletten Grundton liefert, der entweder als solcher angewandt werden, oder, in Kombination mit weiteren Entwickler- und/oder Kupplersubstanzen, zur Erzielung weiterer Farbtönen benutzt werden kann.

Die nach wie vor in Haarfärbemitteln meist eingesetzten Entwicklersubstanzen sind 1,4-Diaminobenzol (p-Phenylendiamin) und 1-Methyl-2,5-diaminobenzol (p-Toluyldiamin). Die Verwendung dieser Substanzen ist insofern nicht völlig problemfrei, als sie bei extrem empfindlichen Personen in speziellen Fällen zu Hautsensibilisierungen führen können (bei sogenannten "Para-Allergikern").

Es wurde bereits versucht, dieses Problem durch Verwendung alternativer Entwicklersubstanzen zu lösen. Dies ist in beschränktem Umfang möglich durch den Einsatz von Tetraaminopyrimidin oder 2-(2,5-Diaminophenyl)ethanol (vgl. EP-A 7537 und EP-B 400 330); jedoch müssen dann erhebliche Abstriche in der Farbeintensität und den Variationsmöglichkeiten der verschiedenen Farbtöne hingenommen werden.

Eine weitgehend optimale Lösung des Problems, nämlich die Abwesenheit von Hautsensibilisierungen einerseits und eine große Variationsbreite der Erzielung möglicher Farbtöne andererseits, wird durch den in der EP-B 467 026 beschriebenen Einsatz von Hydroxytriaminopyrimidinen als Entwicklersubstanzen in Haarfärbemitteln erreicht.

Dies läßt sich durch Kombination mit verschiedenen speziellen Kupplersubstanzen, wie sie beispielsweise in der DE-A 41 15 148, der EP-A 542 129, der DE-A 44 00 757, der EP-A 657 158 oder der DE-A 42 19 981 beschrieben sind, noch verbessern.

Selbst dadurch bleiben jedoch noch farbtechnische Wünsche offen.

Die Erfindung geht daher von der Aufgabenstellung aus, ein Haarfärbemittel zu schaffen, das ein Hydroxytriaminopyrimidin bzw. dessen wasserlösliche Salze als Entwicklersubstanz enthält und zur Herstellung eines rotvioletten Farbtönen geeignet ist.

Diese Aufgabe wird dadurch gelöst, daß ein solches Haarfärbemittel ein mit Peroxid reagierendes Entwickler-Kuppler-System enthält, das aus einer Kombination aus mindestens einem Hydroxytriaminopyrimidin bzw. dessen wasserlöslichen Salzen, 5-Amino-2-methylphenol und 4-Amino-3-methylphenol besteht.

Bei Anwendung dieser Zusammensetzung auf Basis einer üblichen Grundlage wird nach der Oxidation mit Peroxid eine sehr ausdrucksvolle, intensive rotviolette Grundfärbung erhalten, die durch Zusatz entsprechender weiterer Kupplersubstanzen zu anderen Farbtönen variiert werden kann.

Solche bevorzugten weiteren Kupplersubstanzen sind insbesondere Resorcin, 2-Methylresorcin, 4-Chlorresorcin, 3-Aminophenol, 2-Aminophenol, 2-Amino-4- $\beta$ -hydroxyethylaminoanisol bzw. dessen wasserlösliche Salze und  $\alpha$ -Naphthol.

Damit soll jedoch der Zusatz weiterer Kupplersubstanzen keineswegs ausgeschlossen sein.

Auch die Mitverwendung weiterer, an sich bekannter Entwicklersubstanzen ist möglich. Neben den bereits eingangs genannten sind hierbei insbesondere noch 4-Aminophenol und/oder 5-Aminosalicylsäure zu erwähnen.

Als Hydroxytriaminopyrimidine werden insbesondere das aus der bereits erwähnten EP-B 467 026 bekannte 2,4,5-Triamino-6-hydroxypyrimidin und das 4,5,6-Triamino-2-hydroxypyrimidin eingesetzt, insbesondere auch als Sulfat-Salze.

Die Konzentration der Entwicklersubstanzen liegt zwischen etwa 0,05 und 5, vorzugsweise 0,1 und 4, insbesondere 0,25 bis 0,5 und 2,5 bis 3 Gew.-% der Gesamtzusammensetzung des Haarfärbemittels (ohne Oxidationsmittel), wobei sich die Angaben jeweils auf den Anteil an freier Base beziehen.

Die Kupplersubstanzen als Reaktionspartner der Entwicklersubstanz(en) liegen in den erfindungsgemäßen Haarfärbemitteln etwa im gleichen Anteil wie die Entwicklersubstanzen vor, d.h., also in Mengen von 0,05 bis 5,0 vorzugsweise 0,1 bis 4, insbesondere 0,5 bis 3 Gew.-% der Gesamtzusammensetzung (ohne Oxidationsmittel), wobei sich die Angaben jeweils auf den Anteil an freier Base beziehen.

Auch hier ist es, wie bereits erwähnt, möglich und zuweilen auch zweckmäßig, weitere bekannte Kupplersubstanzen mitzuverwenden, falls dies zur Erzielung bestimmter Farbtöne erwünscht und erforderlich ist.

Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen können erwünschtenfalls auch sogenannte Nuanceure zur Feinstellung des gewünschten Farbtönen, insbesondere auch direktziehende Farbstoffe, enthalten.

Solche Nuanceure sind beispielsweise Nitrofarbstoffe wie 2-Amino-4,6-dinitrophenol, 2-Amino-4-nitrophenol, 2-Amino-6-chlor-4-nitrophenol, etc., vorzugsweise in Mengen von etwa 0,05 bis 2,5, insbesondere 0,1 bis 1 Gew.-% der Farbzusammensetzung (ohne Oxidationsmittel).

Die erfindungsgemäßen Haarfärbemittel können die in solchen Mitteln üblichen Grund- und Zusatzstoffe, Konditioniermittel, etc. enthalten, die dem Fachmann aus dem Stand der Technik bekannt und beispielsweise in der Monographie von K. Schrader, "Grundlagen und Rezepturen der Kosmetika", 2. Auflage (Hüthig Buch Verlag, Heidelberg, 1989), S. 782 bis 815, beschrieben sind. Sie können als Lösungen, Cremes, Gele oder auch in Form von Aerosol-Präparaten vorliegen; geeignete Trägermaterial-Zusammensetzungen sind aus dem Stand der Technik hinreichend bekannt.

Zur Applikation wird das erfindungsgemäße Oxidationsfarbstoff-Vorprodukt mit einem Oxidationsmittel vermischt.

Bevorzugtes Oxidationsmittel ist Wasserstoffperoxid, beispielsweise in 2- bis 6-prozentiger Konzentration.

Es können jedoch auch andere Peroxide wie Harnstoffperoxid und Melaminperoxid eingesetzt werden.

Der pH-Wert des applikationsfertigen Haarfärbemittels, d.h. nach Vermischung mit Peroxid, kann sowohl im schwach sauren, d.h. einem pH-Bereich von 5,5 bis 6,9, im neutralen als auch im alkalischen Bereich, d.h. zwischen pH 7,1 und 9,5, liegen.

Im folgenden werden verschiedene Ausführungsbeispiele zur Erläuterung der Erfindung gegeben.

### Grundlage

Stearylalkohol	8,0 (Gew.-%)
Kokosfettsäuremonoethanolamid	4,5
1,2-Propandiolmono/distearat	1,3
Kokosfettalkoholpolyglykoether	4,0
Natriumlaurylsulfat	1,0
Ölsäure	2,0
1,2-Propandiol	1,5
Na-EDTA	0,5
Natriumsulfit	1,0
Eiweißhydrolysat	0,5
Ascorbinsäure	0,2
Parfum	0,4
Ammoniak, 25%-ig	8,5
Ammoniumchlorid	0,5
Panthenol	0,8
Wasser	ad 100,0

Die erfindungsgemäße Entwickler-Kuppler-Kombination wurde jeweils, unter entsprechender Verringerung des Wassergehalts, in diese Grundlage eingearbeitet.

Die Ausfärbungen erfolgten jeweils an Woll-Läppchen und Strähnen aus gebleichtem Menschenhaar, durch Aufbringen einer 1:1-Mischung aus Farbstoff-Vorprodukt und 6%-iger Wasserstoffperoxid-Lösung und zwanzigminütiger Einwirkung bei Zimmertemperatur, folgendem Auswaschen und Trocknen.

Es wurden die folgenden Färbungen erzielt:

5

10

15

20

25

30

<b>Beispiel 1:</b>	0,24 (Gew.-%)	4-Hydroxy-2,5,6-triaminopyrimidinsulfat
	0,25	4-Amino-3-methylphenol
	0,18	5-Amino-2-methylphenol
<b>Färbung:</b>	Kräftiges Rotviolett.	
<b>Beispiel 1a:</b>	Weglassen von 4-Amino-3-methylphenol führte zu einer blassen, rötlichen Färbung.	
<b>Beispiel 2:</b>	0,27 (Gew.-%)	4-Hydroxy-2,5,6-triaminopyrimidinsulfat
	0,14	4-Amino-3-methylphenol
	0,14	5-Amino-2-methylphenol
	0,12	3-Aminophenol
<b>Färbung:</b>	Dunkles Rotviolett.	
<b>Beispiel 3:</b>	0,27 (Gew.-%)	4-Hydroxy-2,5,6-triaminopyrimidinsulfat
	0,14	4-Amino-3-methylphenol
	0,14	5-Amino-2-methylphenol
	0,16	$\alpha$ -Naphthol
<b>Färbung:</b>	Intensives Rotviolett mit aparter Blautönung.	
<b>Beispiel 4:</b>	0,27 (Gew.-%)	4-Hydroxy-2,5,6-triaminopyrimidinsulfat
	0,14	4-Amino-3-methylphenol
	0,14	5-Amino-2-methylphenol
	0,33	2-Amino-4-( $\beta$ -hydroxyethylamino)anisolsulfat
<b>Färbung:</b>	Braunviolett.	

### 35 Patentansprüche

1. Haarfärbemittel auf Basis eines mit Peroxid reagierenden Entwickler-Kuppler-Systems, dadurch gekennzeichnet, daß es eine Kombination aus
  - a) mindestens einem Triaminohydroxypyrimidin bzw. dessen wasserlöslichen Salzen;
  - b) 5-Amino-2-methylphenol; und
  - c) 4-Amino-3-methylphenol
 enthält.
2. Haarfärbemittel nach Anspruch 1 dadurch gekennzeichnet, daß es mindestens eine zusätzliche Kupplersubstanz, ausgewählt aus der Gruppe Resorcin, 2-Methylresorcin, 4-Chlorresorcin, 3-Aminophenol,  $\alpha$ -Naphthol und/oder 2-Amino-4-( $\beta$ -hydroxyethylamino)anisol bzw. dessen wasserlöslichen Salzen, enthält.

### Claims

50

55

1. Hair dyeing composition containing a developing/coupling system reacting with peroxides, comprising
  - a) at least one triaminohydroxypyrimidine or the water-soluble salts thereof;
  - b) 5-amino-2-methyl phenol; and
  - c) 4-amino-3-methyl phenol.
2. Hair dyeing composition according to claim 1, comprising at least one additional coupling agent, selected from the group of resorcinol, 2-methyl resorcinol, 4chlororesorcinol, 3-aminophenol,  $\alpha$ -naphthol and (or) 2-amino-4-( $\beta$ -hydroxyethyl amino)anisole or the water-soluble salts thereof.

Revendications

1. Composition pour la teinture des cheveux, contenant un système des substances révélatrices et des substances de couplage réagissant avec des peroxydes, comprenant

5

a) au moins d'une triaminohydroxypyrimidine ou ses sels hydrosolubles;

b) 5-amino-2-méthylphénol; et

10

c) 4-amino-3-méthylphénol.

2. Composition pour la teinture des cheveux selon la revendication 1, comprenant au moins d'une substance de couplage sélectionné parmi résorcine, 2-méthylrésorcine, 4-chlororésorcine, 3-aminophénol,  $\alpha$ -naphthol et (ou) 2-amino-4-( $\beta$ -hydroxyéthylamino) anisole ou ses sels hydrosolubles.

15

20

25

30

35

40

45

50

55

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**